

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-110689

(43)Date of publication of application : 20.04.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

C01B 31/02

C01B 31/08

C08L 27/08

(21)Application number : 11-282964

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 04.10.1999

(72)Inventor : MIYASHITA NORIKAZU  
NOMURA TADANORI  
ENDO MORINOBU(54) ACTIVE CARBON RAW MATERIAL FOR ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR ELECTRODE,  
AND ACTIVATED CARBON

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an active carbon raw material for electric double-layer capacitor, which is suitable for obtaining a high capacitance and activated carbon using the raw material.

**SOLUTION:** Activated carbon raw material for an electric double-layer capacitor electrode is vinylidene chloride copolymer, whose fine crystalline size S is not less than 150  $\mu\text{m}$ ; and which contains polyvinylidene chloride or vinylidene chloride having a content of not less than 85 mol%. Active carbon for the electrode of an electric double-layer capacitor having high capacitance is obtained, by subjecting the activated carbon material to a carbonization treatment and/or an activation treatment.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-110689

(P2001-110689A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 G 9/058		C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/02	1 0 1	31/08	A 4 J 0 0 2
31/08		C 0 8 L 27/08	
C 0 8 L 27/08		H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)			

(21)出願番号 特願平11-282964

(22)出願日 平成11年10月4日(1999.10.4)

(71)出願人 000000033  
旭化成株式会社  
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
(72)発明者 宮下 憲和  
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内  
(72)発明者 野村 忠範  
宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内  
(72)発明者 遠藤 守信  
長野県須坂市北原町615  
(74)代理人 100095902  
弁理士 伊藤 穰 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層キャパシタ電極用活性炭原料及び活性炭

(57)【要約】

【目的】 高静電容量を得るのに適した電気二重層キャパシタ電極用の活性炭原料及びそれを用いた活性炭を提供する。

【解決手段】 ① 微結晶性サイズSが150Å以上であり、且つポリ塩化ビニリデン若しくは塩化ビニリデンのモル含有率が85モル%以上の塩化ビニリデン共重合体である電気二重層キャパシタ電極用の活性炭原料。②

①記載の活性炭原料を炭化および／または賦活処理して得られる高静電容量を持つ電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微結晶性サイズSが150Å以上であり、且つポリ塩化ビニリデン若しくは塩化ビニリデンのモル含有率が85モル%以上の塩化ビニリデン共重合体を含有することを特徴とする、電気二重層キャパシタ電極用の活性炭原料。

【請求項2】 請求項1記載の活性炭原料を炭化および／または賦活処理して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

【請求項3】 請求項1記載の活性炭原料を一部または全部を膨潤若しくは溶解する有機溶媒と、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類水酸化物の水溶液とアルコール及び／またはエーテルとの混合溶液を用いて、100℃以下で脱塩酸処理する工程を含む炭化処理および／または賦活をして得られることを特徴とする請求項2記載の電気二重層キャパシタ電極用活性炭。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高静電容量を有する電気二重層キャパシタ電極用の活性炭原料及びそれを

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化が積極的に進められる中、バックアップ電源に用いられる小型で信頼性の高い高静電容量のキャパシタが採用される様になっている。特に、最近では電気自動車の実用化に向けて、電源用二次電池の補助電源、あるいは二次電池の負荷を平滑化する目的として、更に高静電容量の新型キャパシタとして、電気二重層キャパシタ(EDLC)が着目されて来ている。

【0003】EDLCとは固体と液体の界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサである。その構造は、セパレータを挟んだ1組の分極性電極とこれらを収納するケースと電解液と集電体からなる。分極性電極材料としては、大比表面積を有する活性炭(粉末を固めたもの、不織布状、シート状)が用いられる。通常、活性炭原料には、ヤシ殻やセルロース等の植物質や石炭質や石油ピッチ等の石油質やフェノール樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)等の樹脂質が使われている。

【0004】一方、電解液としては、水系ならば例えば硫酸水溶液、水酸化カリウム水溶液を、また、有機溶媒系ならば第4級オニウム塩を溶解したプロピレンカーボネイト(PC)等の電解液が使われることが多い。水系電解液を用いた水系EDLCは、電解液の導電率が高いために低等価直列抵抗(ESR)化に向いており、湿度に影響されず環境特性に優れる。また、有機系電解液を用いた有機系EDLCは、耐電圧が高いため、高エネルギー密度を持ち、小型化出来るという特長を持っている。

【0005】最近、EDLCが大静電容量を蓄えられる

様になったり、大電流を供給出来る様になった背景には、電極材料として活性炭を採用したことによる所が大きい。EDLCの静電容量は、その電極材料である活性炭の構造及び物性に大きく左右され、活性炭への要求特性として、①大きな比表面積を持つこと、②導電性があり、内部抵抗が低いこと、③かさ密度が大きいこと、が挙げられる。これらの要求特性には、特に活性炭の細孔容積及び細孔径分布等の細孔構造が大きな影響を与えるものと考えられている。

【0006】実際に、EDLCの静電容量の改良を目的とした、活性炭の細孔構造を制御する従来技術の例としては、細孔形状及び細孔径に着目した特開平7-220985号公報の技術、活性炭原料に着目した特開平7-249551号公報の技術、特開平9-213589号公報の技術が既に報告されている。特開平7-220985号公報の技術によれば、活性炭の細孔はスリット状か楕円状であり、水溶液電解液では水分子径の1.5~3倍の範囲のスリット幅、スリット長の細孔の電極材が有効であり、有機系電解液では電解液の溶媒和したイオンのイオン径+0.2nm以上の細孔の電極材が大静電容量のEDLCに最適であることが示されている。

【0007】そして、この様な活性炭を製造する方法として、特開平3-78221号公報で示されたパルス衝撃電流により活性炭微粒子の相互間を焼結させる多孔質体の製造法が示されているが、特殊な焼結方法であり、製造コスト及び汎用性の点で好ましくない。また、特開平7-249551号公報の技術によれば、活性炭原料としてポリ塩化ビニリデン樹脂を用い、非酸化雰囲気下(窒素ガスN<sub>2</sub>下)、800~1000℃で加熱することで多数の細孔を有するEDLC電極用活性炭が得られることが示されている。活性炭原料として、加熱処理による側鎖からの塩酸脱離反応によって容易に多数の電解液イオンの吸着に好適な場を与えるポリ塩化ビニリデン樹脂を用いたことは、極めて優れた知見ではある。しかし、前記特開平7-249551号公報には、ポリ塩化ビニリデン樹脂としてどのようなものを用いた技術なのか何ら記載されていない。

【0008】一方、特開平9-213589号公報の技術には、ポリ塩化ビニリデン樹脂として、具体的に塩化ビニリデン単独重合体(ポリ塩化ビニリデンまたはホモPVDCと記す)や、塩化ビニリデン(VDC)と各種コモノマーとの共重合体(PVDC共重合体またはVDC/(コモノマー名)共重合体と記す)を用いることが示されており、更に活性炭原料全体に対するVDCの含有率を10~100重量%、特に80~97重量%含むことが重要であることが示されている(以下、ホモPVDC及びPVDC共重合体を総称してPVDC樹脂と呼ぶ)。しかし、そこでも、単に活性炭原料に対するVDCの含有率だけが規定されているだけで、EDLC用電極の活性炭原料として用いるPVDC樹脂の微結晶サイ

ズに関する規定に関しても何ら記述はしていない。

【0009】PVDC樹脂の微結晶サイズは、本発明によれば、VDC含有率と共にEDLC用活性炭原料として、EDLCの静電容量に大きな影響を与えるものであることが見出され、その微結晶サイズは重合方法、重合条件（開始剤や添加剤の種類及びその濃度、攪拌条件、重合温度、重合時間等）、後加工条件（粉末化条件、熱処理等）によって大きく影響される。以上述べた通り、マイコンやICメモリの小型バックアップ電源をはじめ、電気自動車用の補助電源として用途を拡大して行く為に、更なる単位重量あたり、あるいはまた単位体積あたりの静電容量が高いEDLC（高静電容量のEDLC）が求められているにも拘わらず、その要求を満足するEDLCを提供する技術は開発されていなかった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高静電容量を与えるEDLC電極用活性炭原料及びEDLC電極用活性炭を提供するものである。EDLCの静電容量を上げるには、電解液イオン径に対し好適な細孔径を出来るだけ多く有する活性炭を得ることが重要である。PVDC樹脂を活性炭原料として用いる場合、PVDC樹脂中のVDC含有率を高くすれば、加熱炭化時に生じる細孔の数も多くなると考えられ、その意味では、ホモPVDCが最も良いと考えられる。しかし、電解液イオン径に好適な細孔径を有する活性炭を得るには、PVDC樹脂中のVDC含有率だけでなく、PVDC樹脂の微結晶サイズに関するノウハウが必要となる。

【0011】即ち、R. A. Wessling著、「Poly Vinyliden Chloride」、Gorden and Breach Science Publishers発行、158～172頁（1977）によれば、PVDC樹脂の熱分解過程は次の4つの過程からなる。

①脱塩酸を伴ったポリ塩化アセチレン化反応過程、②共役分子シーケンス間のDiels-Adler反応による環化反応過程、③脱塩酸を伴った環化反応過程、④脱塩酸を伴った黒鉛化反応過程である。加熱温度が高くなるに連れて、①の過程から順に②の過程、③の過程と進み、最終的に④の過程を経て炭化する。

【0012】①の過程に従って、PVDC樹脂を130～190℃の融点以下の固体状態で脱塩酸すれば、不溶性のチャー（char）が得られ、その後の600℃～900℃の加熱炭化処理しても細孔径が大きく変化しないことが示されている。従って、脱塩酸で生成した微細な細孔を出来るだけ多く残すには、PVDC樹脂をこの温度領域で出来るだけ多く熱分解すれば良いと考えられる。しかし、融点以下の固体状態で不溶性のcharが得られるまでPVDC樹脂を加熱によって脱塩酸するには、長大な時間がかかり、工業的ではない。一方、融点以上で且つ脱塩酸が効率的に進む200～300℃の温

度領域で行ったのでは、①の過程で生成する細孔径を全く固定出来ないことになり、電解液のイオン径に対し、好適な細孔径を有する活性炭を得ることは到底困難である。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究を重ねた結果、上記①のPVDC樹脂のポリ塩化アセチレン化反応過程、③の環化反応過程及び④の黒鉛化過程における脱塩酸で生じた細孔の細孔径、細孔形状を出来るだけ多く残すためには、（a）PVDC樹脂中のVDC含有率を高め、且つ（b）PVDC樹脂分子の運動性を抑制すれば良いことを見出した。具体的には、（a）として、VDCモル含有率が85モル%以上のPVDC樹脂を活性炭原料として用いること、好ましくはホモPVDCを用いること、更に（b）として、微結晶サイズSが150Å以上の結晶性PVDC樹脂を用いること、の両条件を満足するPVDC樹脂をEDLC電極用の活性炭原料として用いれば良いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は：高静電容量を与えるEDLC電極用活性炭原料とそれを主たる原料として用いたEDLC電極用活性炭を提供するものである。

① 微結晶性サイズSが150Å以上であり、且つポリ塩化ビニリデン若しくは塩化ビニリデンのモル含有率が85モル%以上の塩化ビニリデン共重合体を含有することを特徴とする、電気二重層キャパシタ電極用の活性炭原料を提供する。また、

② ①記載の活性炭原料を炭化および／または賦活処理して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ電極用の活性炭を提供する。また、

③ ①記載の活性炭原料を一部または全部を膨潤若しくは溶解する有機溶媒と、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類水酸化物の水溶液とアルコール及び／またはエーテルとの混合溶液を用いて、100℃以下で脱塩酸処理する工程を含む炭化処理および／または賦活をして得られることを特徴とする②記載の電気二重層キャパシタ電極用活性炭を提供する。

【0015】以下、詳細にその内容を述べる。

#### (I) EDLC電極用活性炭原料

本発明で最も重要なことは、活性炭原料として、下記の2つの原料条件を共に満足するPVDC樹脂を一部、好ましくは全部用いることである。即ち、本発明のPVDC樹脂と混ぜる活性炭原料としては、通常活性炭原料として用いられる炭素源であれば特に限定はない。例えば、講談社発行、「新版活性炭—基礎と応用」、真田雄三・鈴木基之・藤元薫著、55頁（1998）に示されている様な植物系原料（木材、果実殻等）、鉱物系原料（泥炭、コールタール、コークス等）、その他原料（ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、レーヨン、フェノール樹脂、アクリル樹脂等）やそれらの炭

化物、あるいは特開平9-213589号公報に示されている木材、木粉、おがくず、おがくず乾留物、木炭、ココナツヤシ殻、パームヤシ殻、クルミ殻、果実種子、パルプ製造時の副産物、バカス、廃糖蜜、泥炭、草炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭、ピート炭、石油蒸留残渣成分、石油ピッチ、石炭ピッチ、コークス、コールター等の木質系原料、化石系原料、鉱物系原料及びその炭化品や賦活品；

【0016】フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾルシノール樹脂、セルロイド、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリサルホン、アリル樹脂、アルキド樹脂、フッ素樹脂、珪素樹脂、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、酢酸ビニル樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ブタジエン樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコールおよびそれらの誘導体、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、ポリメチルペンテン、ポリサルホン、各種イオン交換樹脂、各種セルロース誘導体、ポリグルタミン酸、ポリテルペン、セロハン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、シクロペンタジエン系樹脂、ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリクロロブレン、マレイン酸樹脂、フタル酸樹脂、フマル酸樹脂、ポリ $p$ -ヒドロキシ安息香酸、合成木材、合成パルプ、カルボキシビニルポリマー、ポリアセチレン、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレングリコール、ポリヘキサエチレングリコールなどの合成樹脂及びそれらの炭化物等が挙げられる。

【0017】(原料条件1) PVDC樹脂として、ホモPVDCまたはVDCモル含有率が85モル%以上のPVDC共重合体であることである。VDCモル含有率が90モル%以上のPVDC共重合体であること。特に好ましくはホモPVDCを用いることである。この原料条件1は、PVDC樹脂中のVDCモル含有率が高い程、脱塩酸反応によって生じる細孔が多くなるため、最終的に得られるEDLCの静電容量が高くなる可能性が高いことに関する条件である。

【0018】なお、PVDC共重合体のVDC成分と共重合するモノマー(VDC/(モノマー名)共重合体と記す)としては、VDCと共重合するモノマーを用いることが出来る。例えば、エチレン、アセチレン、プロピレン、ブチレン、ブチン、ブタジエン、イソプレン、イソブチレン、塩化ビニル(VC)、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソプロピルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルノルマルアミルエーテル、ビニルイソアミルエーテル、ビニル $2$ -エチルヘキシルエーテル、ビニル $n$

ーオクタデシルエーテル、

【0019】ビニルスルホン酸ナトリウム、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、アクリロニトリル(AN)、アクリル酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸ブロマイド、アクリログアナミン、アクリロイルモルホリン、アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル(BA)、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 $tert$ -ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸メチルプロピル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 $n$ -アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸エチレングリコールエトキシレート、アクリル酸エチレングリコールメトキシレート、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸ジエチレングリコールメトキシレート、アクリル酸エチルヘキシル、エポキシアクリレート、ペンタエリスリトールのアクリル酸エステル類、 $n$ -ステアリルアクリレート、ジペンタエリスリトールのアクリル酸エステル類、トリメチロールプロパンのアクリル酸エステル類、カプロラクトン変性アクリル酸エステル類、ネオペンチルグリコールのアクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、アクリル酸グリシジル、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸テトラエチレングリコール、ジアクリル酸1,3-ブチレングリコール、

【0020】アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸アルミニウム、アクリル酸亜鉛、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルプロピルアクリルアミド、アクロレイン、メタクリル酸、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸ブロマイド、メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 $tert$ -ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチルプロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 $n$ -アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、

【0021】メタクリル酸エチレングリコールエトキシレート、メタクリル酸エチレングリコールメトキシレート、メタクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、メタクリル酸ジエチレングリコールメトキシレ

ト、メタクリル酸エチルヘキシル、エポキシメタクリレート、ペンタエリスリトールのメタクリル酸エステル類、n-ステアリルメタクリレート、ジペンタエリスリトールのメタクリル酸エステル類、トリメチロールプロパンのメタクリル酸エステル類、カプロラクトン変性メタクリル酸エステル類、ネオペンチルグリコールのメタクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、メタクリル酸グリシジル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸-1, 3-ブチレングリコール、

【0022】メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸アルミニウム、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、メタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクロレイン、メタリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸カリウム、スチレン、メチルスチレン、ビニルピリジン、ヒドロキシエチルビニルアセテート、ヒドロキシエチルビニルアセテートのエステルやエーテルやウレタン等の誘導体、アリルアルコール、アリルクロライド、アリルスルホン酸ナトリウム、アリルアミン、アリルアルデヒド、アリルプロマイド、アリルグリシジルエーテル、アリルカプロエート、アリル芥子油、アリルジグリコールカーボネート、アリルメタクリレート、アリルアデニン、アリルアデノシン、アリルアミノプリン、アリルアミノリボフラノシルプリン、グリセロールジアリールエーテル、ジシクロペンタジエン、クロロプレン、シクロヘキセン、 $\alpha$ -メチルスチレン、

【0023】重合性シリコン化合物、重合性フッ素化合物、マレイン酸、マレイン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、クロトン酸、クロトン酸誘導体、オレイン酸、オレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、クロトンアルデヒド、クロロエチルビニルエーテル、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムプロマイド、ジアリルジメチルアンモニウムヨウダイド、アリルピリジニウムクロライド、アリルピリジニウムプロマイド、アリルピリジニウムヨウダイド、ジイソブチレン、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、不飽和カルボン酸及びその誘導体、不飽和アルデヒド、不飽和アルキル類、N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、その他のN-置換マレイミド類等がその代表例として挙げられる。

【0024】なお、PVDC樹脂の形態としては、粉末状態、PVDC樹脂の水分散体（ラテックス状態）、有

機溶媒に溶かしたPVDC樹脂の溶液状態、あるいはそれらラテックスや溶液を含浸したセルロースやPAN等の繊維・不織布を乾燥したもので良い。好ましくは、 $75\mu$ 以下の微粉末状態（特に、好ましくは $25\mu$ 以下）、またはPVDC樹脂を含浸乾燥した繊維・不織布状態が、加熱炭化時の発泡抑制、炭化処理の効率等の観点から適している。また、PVDC樹脂の分子量に特に制約はないが、通常のPVDC樹脂の重合（乳化重合、懸濁重合、溶液重合等）で得られる数平均分子量5~10万程度のものを用いれば良い。

【0025】（原料条件2）PVDC樹脂の微結晶サイズSが $150\text{\AA}$ 以上、好ましくは $200\text{\AA}$ 以上、更に好ましくは $300\text{\AA}$ 以上である。この原料条件2は、PVDC樹脂の脱塩酸反応過程で生じる細孔の細孔径、細孔形状を、加熱炭化・黒鉛化の際に出来るだけ数多く残すために、PVDC樹脂分子の運動性を抑制する為の条件である。

【0026】(2) PVDC樹脂のVDCモル含有率の求め方

本発明の原料条件1に記載されたPVDC樹脂中のVDCモル含有率の求め方は、紀伊国屋書店発行、「新版高分子分析ハンドブック」、日本分析化学学会・高分子分析研究懇談会編集、660~665頁（1995）に示された方法（酸素フラスコ燃焼法）である。即ち、PVDC樹脂約8~35mgを定量用濾紙で包み、白金ホルダーに取り付けた後、吸収液を入れたフラスコ内で酸素雰囲気下で約 $950^{\circ}\text{C}$ で瞬時に完全に燃焼させ、生成した塩化水素を吸収させた後、それに硝酸と硝酸ナトリウムを加えて煮沸し、放冷後、硝酸銀溶液で電位差滴定を行い求める。但し、PVDC樹脂を重合する場合、重合収率が99%以上ならば、仕込みモノマー組成比と上記求め方によって得られる結果は一致するとして良い。

【0027】(3) PVDC樹脂の微結晶サイズSの求め方

次に、本発明の原料条件2に記載されたPVDC樹脂の微結晶サイズSの求め方を図1を参考にして以下に示す。本発明で指すPVDC樹脂の微結晶サイズSは、結晶性高分子の結晶構造解析で常用される微結晶サイズの算出方法に基づいて求める。即ち、PVDC樹脂が結晶性であれば、下記のX線回折測定条件では、「Polymer Journal」、20巻、10号、883~893頁（1988）に示されたホモPVDCの結晶構造の格子定数 $a=6.71\text{\AA}$ 、 $b=4.68\text{\AA}$ 、 $c=12.51\text{\AA}$ 、 $\beta=123^{\circ}$ の単斜晶系のもとで、散乱角 $2\theta=15\sim 17^{\circ}$ 度にPVDC樹脂の(100)面及び(-1 0 2)面[(100)面と以下略記する]に由来する散乱ピーク1を持つ。散乱ピーク1の $2\theta=9\sim 15^{\circ}$ 度に現れる低角度側の谷Aと $2\theta=17\sim 21^{\circ}$ 度に現れる高角度側の谷Bを結ぶ直線をベースラインABとして、ベースラインABから測った散乱ピーク1の散

乱強度（カウント）の高さの1/2に相当する散乱ピーク1の散乱角度 $2\theta$ の広がり（ラジアン単位）を散乱ピーク1の半価幅 $W^*$

$$S = [0.9 \times \lambda \times (W^2 - w^2)^{0.5}] / \cos \theta \quad (1)$$

〔ここで、 $\lambda$ は測定に用いた特性X線CuK $\alpha$ 線の波長1.54Åであり、 $W$ は散乱ピーク1の半価幅（ラジアン単位）であり、 $w$ は光学系の広がりとして代用する標準単結晶シリコン粉末Siの $2\theta = 28.4$ 度に現れる、（111）面の散乱ピークの半価幅（ラジアン単位）であり、 $\theta$ は散乱ピーク1のブラッグ角度である。〕

【0028】〔X線回折測定条件〕X線回折装置として、（株）リガク製ロータフレックスRU-200の湾曲型モノクロメータを装着したディフラクトメータシステム（多重ピーク分離ソフト付き）を用いた。測定条件は、Cu-K $\alpha$ 線を用いて、X線発生装置出力、40KV、120mA、発散スリット1度、ソーラースリット1/度、受光スリット0.3度、測定範囲 $2\theta = 5 \sim 30$ 度の条件（非晶性PVDC樹脂や炭化物等の多成分が混在する場合は $2\theta = 5 \sim 60$ 度の測定範囲）で、粉末化したPVDC樹脂を用いて測定を行う。なお、PVDC樹脂の測定範囲 $2\theta = 5 \sim 30$ 度の範囲にPVDC樹脂の（100）面以外からの散乱が現れる場合（例えば、他の物質が混在する場合やPVDC樹脂の（100）面以外の散乱ピークやPVDC樹脂の非晶による散乱ピークが現れる場合）は、微結晶サイズの測定で通常行われる解析手法に従って、（100）面の散乱ピーク1と他の散乱ピークとのピーク分離を行った後、PVDC樹脂の（100）面の散乱ピーク1に基づく微結晶サイズ $S$ を算出すれば良い。

【0029】（4）EDLC電極用活性炭原料の製造方法の例

EDLC電極用活性炭原料としてのPVDC樹脂の製造方法は、例えば、下記のような条件で懸濁重合法や乳化重合法を行えば良い。なお、微結晶サイズ $S$ の大きいPVDC樹脂粉末を製造する観点からは懸濁重合法が適しており、炭化効率の高い微粉末状のPVDC樹脂粉末を製造する観点からは、乳化重合法が適している傾向がある。以下に、粉末状のPVDC樹脂を得るための重合方法の例を示すが、

① PVDC樹脂の水分散状態を利用する場合は、各重合法の乾燥前に得られるスラリーまたは水分散体を用いれば良い。

② また、溶液状態や繊維・不織布に含浸した状態を利用する場合は、テトラヒドロフラン（THF）、1,4-ジオキサン、シクロヘキサン、シクロペンタノン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド（DMF）、メチルエーテルケトン（MEK）、エチルアセテート等のPVDC共重合体の溶媒（ホモPVDCの膨潤試薬）やヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチレンスルホキシド、N-アセチルピペリデン、N

\*（計算時はラジアン単位で行う）として、下記式（1）によって算出する。

$$S = [0.9 \times \lambda \times (W^2 - w^2)^{0.5}] / \cos \theta \quad (1)$$

ーメチルピロリドン、N-フォルミルヘキサメチレンイミン、トリメチレンサルファイド、N- $n$ -ブチルピロリドン、イソプロピルスルホキシド、N-フォルミルピペリジン、N-アセチルピロリジン、N, N-ジメチルアセトアミド、シクロオクタノン、シクロヘプタノン、 $n$ -ブチルスルホキシド等のホモPVDCの溶媒に下記重合法で得られた粉末状PVDC原料を一部あるいは全部を溶解して用いれば良い。

【0030】③ 懸濁重合法の例

懸濁重合法の例としては、攪拌機付きのガラスライニングした反応器に、懸濁剤〔例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）〕0.01～0.1部

（下記記載の中で用いた部とは、全重合モノマーを100部とした時の各成分の重量部数のことである）を溶解した脱イオン水100部を投入し、攪拌開始後系内30℃にて窒素置換する。その後、重合開始剤〔例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート（IPP）〕

0.01～0.9部を溶解した、ホモPVDCの場合はVDC単独を、PVDC共重合体の場合はVDCとVDCと共重合するコモノマーの混合液を（最終的に得られるPVDC共重合体中のVDCモル含有率を85モル%以上になる様に各モノマー成分量を調整する）100部とを投入し、反応機内を重合開始剤が反応する温度（例えば、30～80℃）に昇温して重合反応を開始する。攪拌下で十分に重合反応を行った後（数段階の温度で重合反応を行うことも出来る）、未反応モノマーを回収、降温後PVDC樹脂のスラリーを取り出す。得られたスラリーを遠心式の脱水機にかけ、水を脱水した後、熱風式乾燥機を用い40～80℃で乾燥することで、粉末状のPVDC樹脂を得ることが出来る。

【0031】④ 乳化重合法の例

一方、乳化重合法の例としては、攪拌機付きのガラスライニングした耐圧反応器中に水100～600部、重合開始剤〔例えば、過硫酸ナトリウム〕0.01～10部、乳化剤〔例えば、アルキルスルホン酸ナトリウム〕0.1～1.0部を仕込み、脱気した後、内容物の温度を重合開始剤が反応する温度（例えば30～80℃）に昇温して温度を保つ。これとは別の容器に重合モノマーを計量混合してモノマー混合物を作成する。前記の耐圧反応器中にモノマー混合物1～20部を一括添加し、攪拌下反応器の内圧が降下するまで重合する。続いて、モノマー混合物の残り全量を所定時間（例えば、1～40時間）にわたって連続的に定量添加しながら重合反応（シード連添重合と呼ぶ）を行う。なお、はじめからモノマー混合物全量を一括添加しても良い（バッチ重合と呼ぶ。PVDC共重合体の場合、使用するモノマー種の組み合わせによっては、組成が均一になりにくい）。重

合中は内容物を攪拌下、反応温度を保ち、内圧が十分に降下するまで反応を進行させ、PVDC樹脂の水分散体(PVDC樹脂ラテックス)を得る。得られたPVDC樹脂ラテックスを塩析剤(例えば、塩化カルシウム)を用いて塩析し、PVDC樹脂を沈殿させ、水洗、乾燥することで、粉末状のPVDC樹脂を得ることが出来る。しかし、重合条件として何の制限もなく、上記の様に重合しただけでは、原料条件1且つ原料条件2を共に満足するPVDC樹脂を得ることは出来ない。

【0032】[PVDC共重合体の場合の共重合組成] 10 例えば、PVDC共重合体の重合組成に関して、VDCと共重合するコポリマーとして架橋性のコポリマー(例えば、ジビニルベンゼン、アクリルアミド、グリシジルメタクリレート等の2個以上の不飽和結合を持つモノマー)を例えば、1~10モル%を反応させた場合、結晶性のPVDC樹脂を得ることは出来ないことがある。また、VDCと共重合するコポリマーとして、1個の不飽和結合を持つモノマー、例えばVC、AN、MM 20 A、MA、MAN等を1~10モル%を反応させた場合でも、結晶性のPVDC樹脂は得られるものの、原料条件2を満足しないこともある。具体的な重合条件の例は、実施例にて示すが、本発明は原料条件1及び原料条件2を共に満足するPVDC樹脂を主たる活性炭原料として用いることを最大の特徴とするものである。

【0033】(5) EDLC電極用活性炭及びその製造方法

[EDLC電極用活性炭] (I)で述べた原料条件を共に満足するPVDC樹脂を一部、好ましくは全部を用いた活性炭原料を、下記の[活性炭の製造工程]に従って炭 30 化処理(脱塩酸炭化処理または加熱炭化処理及び/または賦活処理)して得られる電気二重層キャパシタ電極用活性炭である。特に、好ましくは、(a)水系EDLC用の活性炭としては、原料条件を満足するホモPVDCを下記[活性炭の製造工程のaまたはb]に従って炭化処理した活性炭である。

(b)また、有機系EDLC用の活性炭としては、原料条件を満足するホモPVDCを下記[活性炭の製造工程のc]に従って脱塩酸炭化処理及び加熱炭化処理した活性炭である。

【0034】なお、この様にして得られる活性炭に、内 40 部抵抗を抑えたり、静電容量を更に高めるために、必要に応じてカーボンブラックや気相成長炭素繊維(VGCF)等の導電性フィラーや遷移金属イオンを含む添加物、酸化ルテニウム( $RuO_2$ )等の貴金属酸化物を混ぜることが出来る。この様な活性炭も本発明に含まれる。

【0035】[活性炭の製造方法の例] 本発明の活性炭の製造方法は、本発明の2つの原料条件を共に満足するPVDC樹脂を、講談社発行、「新版活性炭—基礎と応用」、真田雄三・鈴木基之・藤元薫著、44~77頁 50

(1998)に示されている様な従来の活性炭の製造方法に従って、炭化処理及び/または賦活処理を行うことによって得られる。

(i) 炭化処理

例えば、炭化処理として、(a)非酸化雰囲気( $N_2$ 、アルゴン等の不活性ガス等)や酸性雰囲気下(水蒸気 $H_2O$ 、炭酸ガス $CO_2$ 等)で、昇温速度1~100℃/分、500~1000℃(好ましくは600~900℃)、1分~120分間(好ましくは、30分~120 10 分間)の条件で加熱炭化処理を行ったり、あるいは

(b)特開平9-74053号公報に示されている様に非酸化雰囲気下、200~500℃でPVDC樹脂を仮焼処理、粉末化、加圧成形した後、更に500~900℃で加熱炭化処理を行うことで得られる。

【0036】また、それ以外の方法として、(c)PVDC共重合体の溶媒(ホモPVDCの膨潤試薬)やホモPVDCの溶媒と、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類水酸化物の水溶液とアルコール類(例えばメタノール)及び/またはエーテル類との混合溶液を用いて、 20 100℃以下で、1分~2週間一度脱塩酸処理(以下簡単にアルカリ溶液処理と呼ぶ。)を行った後(この時、脱塩酸反応によって生成したアルカリ塩化物、アルカリ土類塩化物が、脱塩酸処理したものの細孔表面や内部に生成する。必要に応じて、これらの塩を残存させれば、加熱炭化処理時に賦活剤として働くために有機系EDLC電極用の活性炭として高静電容量のものが得られる)、その後更に上記(a)の条件等で加熱炭化処理を行って活性炭を得れば良い。特に、(c)のPVDC樹脂の活性炭の製造方法に従えば、有機系EDLCに最適な細孔径及び細孔分布を持つEDLC用活性炭を100℃以下の低温で容易に得ることが出来る。なお、必要に応じて、EDLCに用いる電解液のイオン径と最適化するために、(a)~(c)の様に得られた活性炭を更に通常の賦活処理しても良い。

【0037】(ii)賦活処理

賦活処理としては、(a) $H_2O$ 、 $CO_2$ 、塩化水素、一酸化炭素、 $O_2$ 等の賦活ガス及びこれらの賦活ガスを主成分とする混合ガスを用いて焼成するガス賦活法や、(b)アルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、アルカリ炭酸化物、アルカリ土類炭酸化物、アルカリ塩、アルカリ土類塩、ホウ酸、リン酸、硫酸、塩酸、塩化亜鉛等を用いた賦活処理が挙げられる。

【0038】(6) 活性炭の同定方法

上記の[活性炭の製造方法]に従って得られた本発明の活性炭の同定方法は、活性炭の同定法として広くに用いられているガス吸着法による細孔分布測定法を用いる。細孔分布測定は、COULTER社製、定容量式ガス吸着法測定装置OMNISORP-100cx(検出ガスは $CO_2$ 、また、前処理として250℃、3時間脱ガス 50 処理を行った後、測定を実施した)を用いて行った。図



2に、本発明の実施例1及び実施例4の活性炭の細孔分布測定例を示す。なお、細孔分布の計算法はHorvath-Kawazoe法(HK法)を用いて算出した。但し、活性炭の厳密な意味での同定法はないため、必要に応じてX線回折法、透過型電子顕微鏡(TEM)法等の他の同定方法を用いることも出来るものとする。

【0039】(7) EDLCの作製方法及び静電容量の測定方法

(i) [EDLCの作製方法]

本発明の活性炭を用いた評価用のEDLCは、次の方法にて作製した。まず、本発明で示したPVDC樹脂を管状炉を用いて、N<sub>2</sub>雰囲気下、700℃で1時間焼成し

(昇温速度10℃/分、降温は自然冷却)、その後、粉碎ミルを用いて75μm以下に粉碎した。次に、この焼成した微粉末約40mgにバインダーとしてポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ラテックスを2重量%添加し、メノウ乳鉢で混練した後、水分を除去(熱風乾燥機で120℃、2時間乾燥)した後、40~50mg

(単極当たり)の混練物を鋳剤成形器を用いて約2t/cm<sup>2</sup>(電極片面あたり)の圧力で加圧成形(電極の比重が0.9~0.6、特に好ましくは0.8~0.7になる様に成形圧を調整する)して、直径10mm、厚み約1mmの鋳剤状のEDLC用電極を得た。続いて、水系EDLCの場合は、上記のEDLC用電極を電解液と同濃度の30%硫酸水溶液に入れ、煮沸含浸を1時間行なった後、アスピレータを用いて更に24時間真空含浸した。煮沸及び真空含浸は最終的に活性炭の電解液含浸後の重量が、含浸前重量の約1.6倍以上になるまで続けた。真空含浸後、余分な電解液をろ過して除き、電解液を含浸した電極を得た。

【0040】更に、電解液を含浸した電極2枚を厚さ100μmのポリエチレン製微多孔膜のセパレータ(旭化成製H-1100A)を介して対面させ、0.1kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で両極の絶縁を施した白金板(集電板)で挟んで、水系EDLCを組み立てた。一方、有機系の場合も、水分の吸着を防ぐ為にArボックス内で作業を行なったことと、電解液として、1Mの(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>を溶質としたPC溶液を使うことを除けば、水系と同様にして有機系EDLCを組み立てた。

【0041】(ii) [静電容量の測定方法]

静電容量の測定は、定電流で放電し電荷量に対する電圧の変化から求める定電流放電法にて測定した。即ち、①水系EDLCは0.8Vで20mAの定電流充電(約5時間充電、1時間電圧保持)を行なった後、20mAにての定電流放電を実施し、放電時の端子電圧が0.25Vに至るまでの時間を計測して静電容量を算出した。②一方、有機系EDLCの場合は、2.5Vにて15分間の定電圧充電を行なった後、3mAにての定電流放電を実施し、放電時のEDLC電極端子電圧が0.575Vに至るまでの時間を計測して静電容量を算出した。

【0042】

【発明の実施の形態】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【PVDC樹脂の重合】本実施例及び比較例で用いた活性炭原料としてのPVDC樹脂は、次の様にして重合した。

① 懸濁重合法による例

懸濁重合法を用いて実施例1、実施例2のPVDC樹脂を作製した。即ち、攪拌機付きのガラスライニングした反応機に、懸濁剤HPMC0.03部を溶解した脱イオン水100部を投入し、60rpmの回転速度で攪拌開始後系内30℃にて窒素置換した。その後、重合開始剤IPP0.16部を溶解した、ホモPVDC-aの場合はVDC単独を(実施例1)、PVDC/VC共重合体の場合はVDCとVCの混合液を(実施例2)、最終的に得られるPVDC樹脂中のVDCモル含有率が85モル%以上になる様に各モノマー成分量を調整した後、全モノマー100部を投入した。30℃で30分間攪拌した後、反応機内を重合開始剤が反応する温度45℃に升温して重合反応を開始する。攪拌下で15時間に重合反応を行った後、更に反応機内を55℃に升温し(升温速度10℃/時間)、11時間重合反応を行った(重合収率99%以上であるため、出来たPVDC樹脂組成は、仕込みモノマー組成と同じものとして良い)。重合反応終了後、降温し、スラリーを取出した。得られたスラリーを遠心式の脱水機にかけ、水を脱水した後、熱風式乾燥機を用い60℃で乾燥し、粉末状のPVDC樹脂を得た(実施例1及び実施例2のPVDC樹脂)。続いて、実施例2のPVDC樹脂粉末をN<sub>2</sub>雰囲気下、170℃で一旦加熱溶融した後、同雰囲気下、降温し、再結晶化させたものを凍結粉碎し、実施例2と同じ組成及び分子量を持ち、微結晶サイズSのみ異なる比較例2のPVDC樹脂粉末を得た。

【0043】② 乳化重合法による例

一方、乳化重合法を用いた例(実施例1のホモPVDC-b、比較例1のホモPVDC-c、実施例3、比較例3、比較例4の場合)としては、攪拌機付きのガラスライニングした耐圧反応器中に水100部(実施例3、比較例3、比較例4の場合)、550部(実施例1のホモPVDC-b、比較例1のホモPVDC-cの場合)、重合開始剤過硫酸ナトリウム0.15部(実施例1のホモPVDC-b、実施例3、比較例3、比較例4の場合)、0.87部(比較例1のホモPVDC-cの場合)、乳化剤アルキルスルホン酸ナトリウム0.3部を仕込み、脱気した後、内容物の温度を重合開始剤が反応する温度50℃に升温して温度を保つ。これとは別の容器に重合モノマーを計量混合してモノマー混合物100部を用意する。即ち、ホモPVDC-bの場合はVDC単独を(実施例1)、実施例3のPVDC/AN共重合

体、VDC/MA共重合体、VDC/MAA共重合体の場合は夫々VDCとAN、VDCとMA、VDCとMMAのモノマーをモル含有比率90モル%と10モル%の割合で、比較例3のPVDC/AN共重合体の場合はVDCとANモノマーをモル含有比率87モル%と13モル%の割合で、比較例4のVDC/MA/BA/MMA共重合体の場合はVDC、MA、ブチルアクリレート

(BA)、MMAのモノマーをモル含有比率を夫々45モル%、34モル%、10モル%、11モル%の割合でモノマー成分量を調整し、全モノマー100部を用意する。

【0044】重合反応は、前記耐圧反応器中にモノマー混合物7部を一括添加し、攪拌下反応器の内圧が降下するまで重合した(核形成)。続いて、モノマー混合物の残り全量93部を所定時間10時間にわたって連続的に定量添加しながら重合反応を行った。この間内容物を攪拌下、反応温度を保ち、内圧が十分に降下するまで反応を進行させて、PVDC樹脂の水分散体(PVDC樹脂ラテックス)を得た。得られたPVDC樹脂ラテックスを塩析剤、塩化カルシウムを用いて塩析し、PVDC樹脂を沈殿させ、水洗、60℃で乾燥することで、実施例1のホモPVDC-b、実施例3、比較例3、比較例4の粉末状の各PVDC樹脂を得た(各PVDC樹脂の重合収率は99%であり、出来たPVDC樹脂組成は、仕込みモノマー組成と同じものとして良い)。得られた、全ての試料の微結晶サイズは表1に示した。なお、比較例4の試料は、非晶性であり、PVDC樹脂の(100)面に由来するピークはないが、 $2\theta = 5 \sim 60$ 度の領域を測定し、形式的に $5 \sim 30$ 度(ピーク15.9度)、 $10 \sim 40$ 度(ピーク22.8度)、 $15 \sim 55$ 度(ピーク35.5度)の3つのピーク分離したものの $5 \sim 30$ 度(ピーク15.9度)のピークの半価幅を参考値として記した。

【0045】[アルカリ溶液処理] 実施例1のホモPVDC-a及び比較例1のPVDC樹脂を夫々アルカリ溶液処理して、実施例4の脱塩酸処理物及び比較例4の脱塩酸処理物を得た。即ち、[活性炭の製造工程のc]に従った脱塩酸炭化処理として、KOH、THF(ホモPVDCの膨潤試薬)、水、メタノールの各重量組成比が夫々20重量%、20重量%、20重量%、40重量%のアルカリ金属水酸化物の均一混合溶液を用いて約20℃(室温)、約24時間で一度脱塩酸炭化処理を行った(この時、電子線マイクロアナライザー解析によれば、塩化カリウム(KCl)が、脱塩酸処理して得られたものの細孔表面や内部に生成していた)。

【0046】[炭化処理]

【発明の実施の形態】の[PVDC樹脂の重合]で得られた実施例1、実施例2、実施例3、比較例1、比較例2、比較例3、比較例4のPVDC樹脂、それを[アルカリ溶液処理]して得られた実施例4の脱塩酸処理物及

び比較例4の脱塩酸処理物を、管状電気炉を用いて、N<sub>2</sub>雰囲気下、昇温速度10℃/分で700℃まで昇温し、700℃で30分間保温し炭化し、その後自然放冷して目的の活性炭を得た。

【0047】

【実施例1及び比較例1】活性炭原料のPVDC樹脂として、微結晶サイズ $S = 271 \text{ \AA}$ のホモPVDC-a、 $S = 152 \text{ \AA}$ のホモPVDC-bを炭化して得た活性炭を用いて作製した水系EDLCの静電容量は夫々120 F/g、105 F/gであった(実施例1)。しかし、 $S = 21 \text{ \AA}$ のホモPVDC-cを用いて同様に製作した水系EDLCの静電容量は43 F/gであった(比較例1)。この様に、同じホモPVDCを用いたEDLCであっても、微結晶サイズSの違いによって得られる静電容量に大きな差が生じることが分る。

【0048】

【実施例2及び比較例2】PVDC樹脂として、微結晶サイズ $S = 244 \text{ \AA}$ のVDCモル含有率が85モル%のVDC/VC共重合体を用いて、実施例1と同様に炭化して得た活性炭を用いて製作した水系EDLCの静電容量は86 F/gであった(実施例2)。しかし、 $S = 92 \text{ \AA}$ のVDCモル含有率が85モル%のVDC/VC共重合体を用いて同様に製作した水系EDLCの静電容量は57 F/gであった(比較例2)。この様に、PVDC共重合体であっても、実施例1と比較例1の関係と同様に微結晶サイズSの違いによって得られる静電容量に大きな差があること、更にVDCモル含有率が高い程、静電容量が大きくなる傾向があることも分る。

【0049】

【実施例3及び比較例3】PVDC樹脂として、微結晶サイズSが夫々155 Å、159 Å、152 Åの、VDCモル含有率が90モル%でVDCとモノマー成分が夫々AN、MA、MMAの共重合体(夫々VDC/AN共重合体、VDC/MA共重合体、VDC/MMA共重合体)を用いて、実施例1と同様に炭化した活性炭を用いて製作した水系EDLCの静電容量は夫々82 F/g、85 F/g、81 F/gであった(実施例3)。この様に、VDCモル含有率と微結晶サイズSがほぼ同じ値である場合、静電容量はモノマー種に殆ど依存しないことが分る。また、PVDC樹脂として、非晶性の、VDCモル含有率が45モル%のVDCとMA、BA、MMAの共重合体(VDC/MA/BA/MMA共重合体)を用いて、実施例1と同様に炭化した活性炭を用いて製作した水系EDLCの静電容量は40 F/gであった(比較例3)。この様に、VDCモル含有率も微結晶サイズSも本発明の原料条件満たさないPVDC樹脂を炭化して得られる活性炭では、静電容量が出ない。

【0050】

【実施例4及び比較例4】実施例1のホモPVDC-a及び比較例1のPVDC樹脂を夫々アルカリ溶液処理し

て得た、実施例4の脱塩酸処理物及び比較例4の脱塩酸処理物を実施例1と同様にN<sub>2</sub>雰囲気下で700℃で加熱炭化処理を行って活性炭を得た。この活性炭を用いて作製した有機系EDLCの静電容量は夫々24F/g（実施例4）、13F/gであった（比較例4）。この様に、有機系EDLCにおいても、同じホモPVDCを\*

\*用いたEDLCであっても、微結晶サイズSの違いによって、得られる静電容量に大きな差が生じることが分る。全ての実施例及び比較例の結果を下記表1にまとめて示す。

【0051】

【表1】

実施例 比較例	PVDC原料	VDC モル含有率 [モル%]	散乱角 2θ [deg]	ピーク1 または シリコンの 半価幅 [deg]	微結晶 サイズ S [Å]	水系EDLC 静電容量 [F/g]	有機系EDLC 静電容量 [F/g]
実施例1	ホモPVDC-a	100	16.0	0.32	271	120	
	ホモPVDC-b	100	15.6	0.54	152	105	
比較例1	ホモPVDC-c	100	15.2	3.79	21	43	
実施例2	VDC/VC 共重合体	85	15.8	0.35	244	88	
比較例2		85	15.6	0.88	92	57	
実施例3	VDC/AN 共重合体	90	15.5	0.53	155	82	
	VDC/MA 共重合体	90	15.6	0.52	159	85	
	VDC/MMA 共重合体	90	15.6	0.54	152	81	
比較例3	VDC/MA/BA/MMA 共重合体	45	15.8	8.39	10	40	
実施例4	実施例1 ホモPVDC-a のアルカリ処理物						24
比較4	比較例1 ホモPVDC-c のアルカリ処理物						13
X線回折測定用 Silicon粉末の(111)面			28.4	0.12			

【0052】

【発明の効果】本発明によれば、高静電容量を得るのに適した電気二重層キャパシタ電極用の活性炭原料及びそれをを用いた活性炭を提供することが出来る。

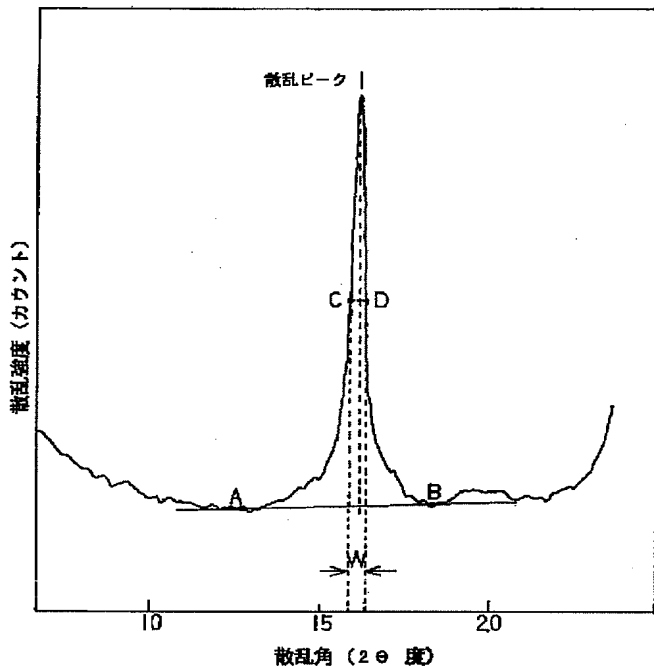
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のPVDC樹脂の微結晶サイズSの求め方を説明するグラフである。但し、散乱ピーク1はPVDC樹脂の(100)面反射に由来する散乱ピークであり、A及びBは夫々散乱ピーク1の低角度側の谷と高角

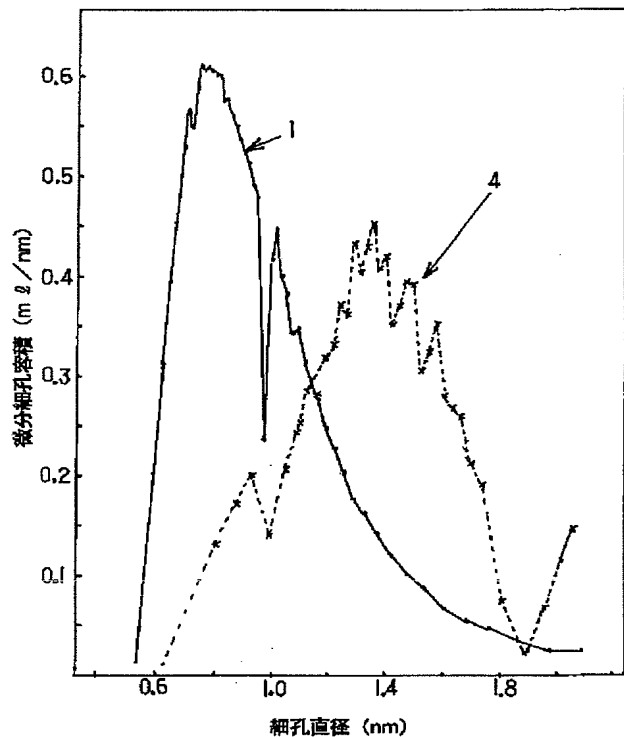
度側の谷であり、C及びDはベースライン（直線AB）から測った散乱ピーク1の散乱強度の高さの1/2に相当する低角度側の散乱プロファイル上の点と高角度側の散乱プロファイル上の点であり、Wはその散乱ピーク1の半価幅である。

【図2】本発明の実施例1（図中の1）及び実施例4（図中の4）の活性炭の細孔分布曲線を示す。但し、横軸は細孔直径[単位nm]であり、縦軸は微分細孔容積[単位ml/(g・nm)]である。

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成11年10月6日（1999. 10. 6）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0007】そして、この様な活性炭を製造する方法として、特開平3-78221号公報で示されたパルス衝撃電流により活性炭微粒子の相互間を焼結させる多孔質体の製造法が示されているが、特殊な焼結方法であり、製造コスト及び汎用性の点で好ましくない。また、特開\*

\* 平7-249551号公報の技術によれば、活性炭原料としてポリ塩化ビニリデン樹脂を用い、非酸化雰囲気下（窒素ガス<sub>2</sub>）、800～1000℃で加熱することで多数の細孔を有するEDLC電極用活性炭が得られることが示されている。活性炭原料として、加熱処理による側鎖からの塩酸脱離反応によって容易に多数の電解液イオンの吸着に好適な場を与えるポリ塩化ビニリデン樹脂を用いたことは、極めて優れた知見ではある。しかし、前記特開平7-249551号公報には、ポリ塩化ビニリデン樹脂としてどのようなものを用いた技術なのか何ら記載されていない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA04 CB02 CB09 CC03 HA03  
HC02 HC03 HC05 HC06 HC07  
HC08 HC10 HC11  
4J002 BD101 DA036 GQ00